

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 3:

B 05 7/02

B 05 3/06

C 08 J 7/18

DE 29 28 512 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 28 512

21

Aktenzeichen:

P 29 28 512.9

22

Anmeldetag:

14. 7. 79

43

Offenlegungstag:

29. 1. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung auf einem Kunststoff-Formkörper

71

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

72

Erfinder:

Kleine-Doepke, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6100 Darmstadt;
Abraham, Werner, 6086 Riedstadt; Quis, Peter, Dr., 6100 Darmstadt

DE 29 28 512 A 1

Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung auf
einem Kunststoff-Formkörper

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung auf
einem Formkörper aus thermoplastischem oder thermoelastischem
Kunststoff durch Aufbringen eines Überzugs aus einem radi-
kalisch polymerisierbaren Monomeren mit wenigstens zwei poly-
merisierbaren Kohlenstoff-Doppelbindungen allein oder im Ge-
misch mit anderen, bei Temperaturen über der Härtungstemperatur
siedenden, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden
Monomeren und aus einem Photoinitiator und Härten des Überzugs
mittels UV-Strahlung,
- dadurch gekennzeichnet,
- daß die Beschichtung bei einer Temperatur zwischen 70°C und
der Glas temperatur des Kunststoffes mittels UV-Strahlung aus-
gehärtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
Monomeres mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen
eine Verbindung mit drei oder mehr Kohlenstoff-Doppelbindungen
im Molekül eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der zu härtende Überzug in einer Dicke von 2 bis 30µm
aufgebracht wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Härtung mittels UV-Strahlung bei einer Temperatur
zwischen 70 und 150°C, vorzugsweise zwischen 80 und 130°C durch-
geführt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mit einer UV-Strahlung einer Wellenlänge von 250 - 400 nm innerhalb höchstens 20 Sek. bewirkt wird.
- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der zu beschichtende Formkörper eine ebene Tafel oder Folie mit einer Dicke zwischen 20 µm und 8 mm ist.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus Polymethylmethacrylat oder einem zu wenigstens 60 % aus Methylmethacrylat aufgebauten Mischpolymerisat oder aus einem Polycarbonat besteht.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein durch Extrusion erzeugter Formkörper beschichtet wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung unmittelbar nach der Extrusion im extrusionswarmen Zustand des Formkörpers vorgenommen wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung in einer sauerstoffarmen oder sauerstofffreien Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
- 25 11. Formkörper aus thermoplastischem oder thermoelastischem Kunststoff mit einer kratzfesten Beschichtung, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.

Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung auf
einem Kunststoff-Formkörper

5 Durch radikalische Polymerisation einer dünnen Schicht von mehr-
fach ungesättigten Monomeren auf der Oberfläche eines Form-
körpers aus Kunststoff läßt sich die Kratzfestigkeit der Kunst-
stoffoberfläche verbessern. Es ist schwierig, eine solche Poly-
merisation unter Luftabschluß durchzuführen. Man wendet daher
10 bevorzugt die Polymerisation unter Einwirkung von UV-Strahlung
in Gegenwart von Photoinitiatoren an, die auch in Anwesenheit
von Luftsauerstoff durchführbar ist. Ein solches Verfahren wird
in der DE-OS 24 55 715 beschrieben.

15 Ein Nachteil des bekannten Verfahrens liegt in der ungenügenden
Haftung der vernetzten Polymerisatschicht an der Kunststoffober-
fläche. Die Haftung einer Beschichtung, die in einer ersten Be-
strahlungsstufe an Luft bei 45°C und in einer zweiten Be-
strahlungsstufe unter Stickstoff gehärtet wurde, ist nach
DE-OS 24 55 715 höher als die einer allein unter Stickstoff aus-
20 gehärteten Schicht.

Beim Verfahren der US-PS 3 968 306 wird eine Acrylglasscheibe in
einem zweistufigen Härtingsprozeß mit einem vernetzten Polymerisat-
überzug versehen, wobei die Überzugsschicht bis zum Abschluß der
25 Härting mit einer Glasplatte abgedeckt ist. Die Beschichtungs-
mischung enthält sowohl einen UV-Photoinitiator als auch einen

thermisch zerfallenden Azoinitiator. In der ersten Härstungsstufe läßt man UV-Strahlung bei Raumtemperatur einwirken und erhitzt in der zweiten Stufe ohne UV-Strahlung 30 min auf 120°C. Für die Praxis ist ein solches Verfahren zu aufwendig.

5

Es bestand die Aufgabe, die Haftung einer kratzfesten Beschichtung auf einem Formkörper aus thermoplastischem oder thermoelastischem Kunststoff, die durch Aufbringen eines Überzugs aus einem radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit wenigstens zwei
10 polymerisierbaren Kohlenstoff-Doppelbindungen und Härten in Gegenwart eines UV-Photoinitiators mittels UV-Strahlung erzeugt wird, zu verbessern. Es wurde gefunden, daß man eine wesentlich bessere Haftung erhält, wenn die Beschichtung bei einer Temperatur zwischen 70°C und der Glas-temperatur des Kunststoffes ausgehärtet
15 wird.

Ein Zusammenhang zwischen der Haftung der kratzfesten Beschichtung und der Härstungstemperatur ist vor der Erfindung noch nicht beobachtet worden. Man hat zwar hohe Härstungstemperaturen angewandt,
20 wenn dies zur Auslösung der radikalischen Polymerisation notwendig erschien. Wenn jedoch die Radikalerzeugung mittels UV-Strahlung schon bei Raumtemperatur gelang, wurden höhere Temperaturen nicht angewendet. Die in einem Beispiel der DE-OS 24 55 715 angewandte leicht erhöhte Härstungstemperatur von 45°C bei der UV-Bestrahlung
25 an Luft wird dort nicht als Ursache der verbesserten Haftung angesehen, sondern dieser Effekt wird allein der Gegenwart von Luft zugeschrieben. Tatsächlich ist auch keine Haftungsverbesserung durch eine UV-Härtung bei 45°C gegenüber einer UV-Härtung bei Raumtemperatur festzustellen, wenn man zur Haftungsprüfung die
30 Gitterschnittprüfung nach DIN 53151 heranzieht. Erst bei der Steigerung der Temperatur auf mindestens 70, vorzugsweise 80 bis

- 1 - 5 -

100°C wird erfindungsgemäß eine merkliche Haftungsverbesserung erzielt, wie die nachfolgenden Vergleichswerte zeigen.

Die Beschichtungen wurden auf einer Acrylglasplatte mit einem Monomergemisch aus Trimethylolpropantriacrylat und Hexandiol-diacrylat mit einem Gehalt von 5 % eines Acetoinderivats als UV-Photoinitiator und einer UV-Bestrahlung mittels einer Quecksilberhochdrucklampe während 20 - 30 sek erzeugt.

10 Temperatur bei UV-Bestrahlung (°C)	Haftung Gitterschnitt-Kennwert gemäß DIN 53151 *)	
	auf Acrylglas	auf Polycarbonat
15	20°	Gt 4
	45°	Gt 4
	70°	Gt 3
	80°	Gt 2
	90°	Gt 0
20	100°	Gt 0
	110°	Gt 0
	120°	Gt 0
	130°	Gt 0

25

Eine kratzfeste Beschichtung ist auf solchen Kunststoff-Formkörpern zweckmäßig, die eine harte, glänzende Oberfläche haben, aber kratzempfindlich sind. Hierzu gehören die wenig oder schwach vernetzten Kunststoffe, die sich im thermoplastischen oder thermo-
30 elastischen Zustand zu Formkörpern verarbeiten lassen, aber eine geringere Oberflächenhärte besitzen als hochvernetzte Kunststoffe.

*) Die Bewertungen liegen absteigend zwischen Gt 0 für ausgezeichnete Haftung und Gt 4 für ungenügende Haftung.

030065/0376

- 6 -
- 1 -

- Als Beispiele seien Polystyrol, schlagzähe Styrol-Mischpolymerisate oder Hart-PVC genannt. Die bevorzugten Kunststoffe für das Verfahren der Erfindung sind Acrylglas und Polycarbonate. Unter Acrylglas werden Polymethylmethacrylat und Mischpolymerisate aus
- 5 einem überwiegenden Anteil Methylmethacrylat neben geringeren Anteilen an Comonomeren, wie z.B. Acrylsäureestern, sowie Mischpolymerisate aus Methylmethacrylat und Acrylnitril, in denen das letztere überwiegen kann, verstanden. Diese Kunststoffe werden z.T. als Formmassen hergestellt und im thermoplastischen Zustand
- 10 nach dem Extrusions- oder Spritzgußverfahren zu Platten, Folien, Profilen, Rohren oder Spritzgußformkörpern verarbeitet. Zum anderen Teil werden sie durch Polymerisation in Plattenform erzeugt und als solche oder nach einer Umformung im thermoelastischen Zustand verwendet.
- 15 Polycarbonat-Kunststoffe, deren wichtigster Vertreter das Bisphenol A-Polycarbonat ist, werden stets im thermoplastischen Zustand zu Formkörpern verarbeitet.
- Gemeinsames Kennzeichen dieser bevorzugten Kunststoffe ist
- 20 Ihre Eignung zur Herstellung klar durchsichtiger Scheiben, Kuppeln oder Leuchtwannen und dergl., bei denen eine Beeinträchtigung der Durchsichtigkeit durch Verkratzen als besonders störend empfunden wird.
- Die erfindungsgemäße Beschichtung wird grundsätzlich an dem
- 25 Formkörper in seiner endgültigen Gestalt vorgenommen, da die hochvernetzte kratzfeste Schicht nicht thermoplastisch oder -elastisch verformbar ist. In begrenztem Umfang läßt die Beschichtung eine elastische Biegung des Kunststoff-Formkörpers zu. Die Beschichtung von ebenen Platten oder kontinuierlich
- 30 erzeugten ebenen Bändern, Hohlprofilplatten oder Folien bildet einen bevorzugten Gegenstand der Erfindung.

- 7 -
- 8 -

Beschichtungsmittel, die unter UV-Strahlung zu einer hochvernetzten, kratzfesten Beschichtung aushärten, sind an sich bekannt und z.B. in der DE-OS 24 55 715 und der US-PS 3 978 178 beschrieben. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Mittel ist

5 ein radikalisch polymerisierbares Monomeres mit wenigstens zwei, vorzugsweise drei oder mehr polymerisierbaren Kohlenstoffdoppelbindungen. Diese befinden sich im allgemeinen in Vinyl-, Vinylen- oder Vinylidengruppen, die an aktivierende Gruppen gebunden sind. Die wichtigsten aktivierenden Gruppen

10 sind Phenyl-, Carbonyl-, Äther- und Estergruppen. Die bevorzugten drei- oder mehrfunktionellen Monomeren sind Methacrylester und besonders bevorzugt Acrylester von drei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, 2,2-Bishydroxy-

15 methyl-1,3-propantriol, Diglycerin und Dipentaerythrit.

Die drei- und mehrfunktionellen Monomeren sind im allgemeinen hochviskos und werden zwecks besserer Verarbeitbarkeit im Gemisch mit anderen, bei Temperaturen über der Härtungstemperatur

20 siedenden Monomeren, die eine oder zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, angewendet. Dadurch kann eine günstige Verarbeitungsviskosität eingestellt werden. Beispiele für geeignete difunktionelle Comonomere dieser Art sind Diacrylate und Dimethacrylate von Äthylenglykol, Diäthylenglykol,

25 Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder -1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Dimethylpropandiol, 2-Äthyl-hexandiol-2,3. Monofunktionelle Comonomere sind insoweit geeignet, wie ihre Siedepunkte oberhalb der Härtungstemperatur liegen. Methylmethacrylat, Iso-

30 propylmethacrylat, Acryl- und Methacrylnitril und Styrol können häufig mitverwendet werden, wenn sie auch wegen der Geruchsbe-

löstung vorzugsweise nicht verwendet werden.

- Besser geeignet sind Comonomere, die wenigstens 60°, vorzugsweise 80°C, über der Härtungstemperatur siedend, wie
- 5 z.B. Alkoxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure. Weniger geeignet sind im allgemeinen Comonomere mit stark polaren oder hydrolyseempfindlichen Gruppen, da sie der Beschichtung eine unerwünschte Hydrophilie verleihen würden.
- 10 Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Monomerarten beeinflusst einerseits die Viskosität der Beschichtungsmischung, andererseits die Eigenschaften der ausgehärteten Schicht. Die drei- und mehrfunktionellen Monomeren bringen die höchste Kratzfestigkeit, aber auch eine starke Sprödigkeit
- 15 hervor. Ihr Anteil beträgt vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr. Beschichtungen aus difunktionellen Monomeren verbessern ebenfalls die Kratzfestigkeit der damit beschichteten Kunststoffe, werden jedoch vorzugsweise zusammen mit drei- oder mehrfunktionellen Monomeren eingesetzt, wobei sie ebenso wie die
- 20 monofunktionellen Comonomeren die Elastizität und Zähigkeit auf Kosten der Kratzfestigkeit erhöhen. Ihr Anteil wird im allgemeinen nicht über 50 Gew.-% gesteigert.

- Als Photoinitiator, der durch UV-Strahlung aktiviert wird,
- 25 enthält das Beschichtungsmittel z.B. Benzoin, 2-Methylbenzoin, Benzoin-methyl-, äthyl- oder butyläther, Acetoin, Butyrolin, Benzil, Benzil-dimethylketal oder Benzophenon. Die Menge dieser Zusätze kann zwischen 0,01 und 6 Gew.-% liegen. Als weitere Zusätze sind organische Lösungsmittel, Verlaufshilfsmittel oder Polymere, wie z.B. Polyesterharze, zu
- 30 nennen.

- Das Beschichtungsmittel kann mittels einer Rakel, einer Walze oder einer Luftrakel oder durch Tauchen, Gießen oder Sprühen in einer Schichtdicke zwischen 1 und 50, vorzugsweise zwischen 2 und 30 μm auf den Formkörper aufgetragen werden. In manchen
- 5 Fällen ist eine Vorbeschichtung mit einem Haftprimer, z.B. einer Lösung von Polymethylmethacrylat in einem organischen Lösungsmittel, empfehlenswert. Zur Härtung läßt man eine UV-Strahlung mit einem Intensitätsmaximum im Bereich von 320 bis 400 nm einwirken. Übliche Quecksilberhochdrucklampen
- 10 lassen eine vollständige Aushärtung in wenigen Sekunden erreichen. Eine Schutzgasatmosphäre, beispielsweise aus Stickstoff, kann angewendet werden, ist aber keine notwendige Voraussetzung für eine gute Härtung und Haftung.
- 15 Härtungstemperaturen oberhalb der Glas temperatur des beschichteten Kunststoffes sind wegen der Erweichung des Substrats nicht zweckmäßig. Die Glas temperatur wird gemäß DIN 7742 bestimmt. Der Temperaturbereich zwischen 70 und 150°C, insbesondere zwischen 70 und 130°C läßt die besten
- 20 Ergebnisse erreichen. Für Acrylglas ist eine Härtungstemperatur von 90 bis 110°C am günstigsten. Polycarbonate und andere Kunststoffe mit hoher Wärmeformbeständigkeit können im Bereich von 80 bis 130°C verarbeitet werden. Die Beschichtung eines extrudierten Stranges im extrusionswarmen
- 25 Zustand kurz nach dem Verlassen der Extrusions- und ggf. Kalibriervorrichtung bietet den Vorteil, daß der Kunststoff ohne besondere vorbereitende Maßnahmen mit einer Temperatur anfällt, die für die Durchführung des Verfahrens geeignet ist. Bei der Verarbeitung von dünnwandigen Formkörpern,
- 30 wie Folien, kann es zweckmäßig sein, mittels einer geeigneten Wärmequelle die Abkühlung des Formkörpers vor

Abschluß der Aushärtung zu verhindern; man kann beispielsweise eine Folie während der Härtung über eine beheizte Walze oder einen Heiztisch laufen lassen. Wenn nicht ein extrusionswarmer Strang beschichtet wird, werden die zu beschichtenden Form-
5 körper zweckmäßig in einem Wärmeschrank auf die erforderliche Temperatur vorgewärmt und anschließend bestrahlt, wobei man eine leichte Abkühlung bis zum Ende der Härtung in Rechnung stellen sollte. Eine gleichmäßige Erwärmung ist bei dickwandigen Formkörpern nicht zwingend erforderlich, zur Ver-
10 meidung von Spannungen aber einer nur oberflächlichen Vorwärmung vorzuziehen.

15

20

25

30

Vergleichsversuch

5 Aus 75 Gew.-Teilen Trimethylolpropan-triacrylat, 20 Gew.-Teilen
Pentaerythrit-tetraacrylat und 5 Gew.-Teilen Benzoin-isobutyläther
als Photoinitiator wird ein Beschichtungsharz hergestellt. Die
Masse wird mit einer Rakel bei 28°C auf eine ebene Platte aus
Polymethylmethacrylat aufgetragen und 30 sek mit einer Queck-
silberhochdrucklampe bestrahlt. Der gebildete Film ist zwar kratz-
fest (geprüft mit Stahlwolle 00), zeigt jedoch keine Haftung;
10 er läßt sich vom Substrat ablösen.

Beispiel 1

15 Die Durchführung erfolgt wie im Vergleichsversuch. Die zu be-
schichtende PMMA-Platte hat bei der Beschichtung eine Temperatur
von 90°C. Nach der Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdruck-
lampe zeigt der Film gute Haftung. Der Gitterschnitt-Kennwert
gemäß DIN 53151 beträgt Gt 0.

20 Beispiel 2

Eine Harzmischung, bestehend aus 71 Teilen Trimethylolpropan-
triacrylat, 25 Gew.-Teilen Hexandiol-diacrylat und 4 Gew.-Teilen
Benzildimethylketal als Photobeschleuniger werden auf Poly-
25 carbonat, das eine Temperatur von 110°C besitzt, als Untergrund
aufgetragen. Nach der Bestrahlung (25sec) wurde eine gute Haftung
erzielt. Der Gitterschnitt-Kennwert gemäß DIN 53151 beträgt
Gt 0.

30 Beispiel 3

60 Gew.-Teile Trimethylolpropan-triacrylat, 30 Gew.-Teile Äthoxy-
äthyl-acrylat, 6 Gew.-Teile Pentaerythrit-triacrylat wurden mit
4 Gew.-Teilen Benzoin-isopropyläther als Photoinitiator gemischt.

- 10. - 12. -

In diese Lösung wird eine optische Linse aus Polymethylmethacrylat, die eine Temperatur von 95°C besitzt, getaucht. Der gebildete Film wird mit einer Hg-Hochdrucklampe gehärtet. Die Schicht zeigt eine gute Haftung auf dem Untergrund. Der
5 Gitterschnitt-Kennwert gemäß DIN 53151 beträgt Gt 0.

Beispiel 4

Die Durchführung erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Als
10 Untergrund wird ein Copolymerisat auf Basis Methylmethacrylat/Styrol/Maleinsäureanhydrid verwendet, das beim Harzauftrag eine Temperatur von 105°C hatte. Beim Gitterschnittversuch nach DIN 53151 wird der Kennwert Gt 0 erreicht.

15 Beispiel 5

Eine Harzmischung aus 80 Gew.-Teilen Hexandiol-diacrylat, 16 Gew.-Teilen Pentaerythrit-tetraacrylat und 4 Gew.-Teilen Benzildimethylketal als Photobeschleuniger wird auf einen
20 Untergrund aus Polymethylmethacrylat bei 90°C und zum Vergleich bei 40°C aufgetragen und gehärtet. Nach der Bestrahlung zeigt nur der bei 90°C aufgetragene Film gute Haftung, Gitterschnitt-Kennwert Gt 0 (DIN 53151).

25

30